

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 023 686
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80104405.8

22 Anmeldetag: 26.07.80

51 Int. Cl.³: C 07 C 69/54, C 07 C 67/08,
C 07 C 41/03, A 61 K 6/08,
C 09 J 3/14, C 08 F 120/28
// C 07 C 43/11, C 07 C 43/13

30 Priorität: 07.08.79 DE 2931925

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 11.02.81
Patentblatt 81/6

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE

71 Anmelder: BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken
und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

72 Erfinder: Schmitz-Josten, Robert, Dr., Garstenkamp 6,
D-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder: Dietrich, Manfred, Dr., c/o. Mobay Chemical
Corporation, New Martinsville 26165 West Virginia (US)
Erfinder: Bömer, Bruno, Dr., Gustav-Freytag-Strasse 2,
D-5090 Leverkusen (DE)

54 (Meth)acrylsäureester von Ethergruppen enthaltenden tricyclischen Decandiolen, Verfahren zu ihrer Herstellung und
Verwendung zur Herstellung von Kleb- oder Dichtungsmitteln.

57 Die Erfindung betrifft Acrylsäureester und Methacrylsäureester von Esthergruppen enthaltenden tricyclischen
Decandiolen der allgemeinen Formel



in der R¹, n und m die in der Beschreibung angegebene Bedeutung besitzen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zur Herstellung von bei Sauerstoffausschluß erhärtenden
Gemischen, die als Kleb- oder Dichtungsmittel Verwendung finden.

EP 0 023 686 A2

in den

R_1 für H, CH_3 oder C_2H_5 und
 $n + m$ für 1 - 10 stehen,

5 in hervorragender Weise für die Herstellung von Dentalmassen geeignet sind.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die (Meth)acrylsäureester der Estergruppen enthaltenden tricyclischen Decandiole der allgemeinen Formel I dadurch erhält, daß man 3,8-, 3,9- oder 4,8-Di-(hydroxymethyl)-tricyclo-
 10 $[5.2.1.0^{2.0}]$ -decane oder deren Gemische zuwächst mit 1-10 Mol eines Alkylenoxids der allgemeinen Formel

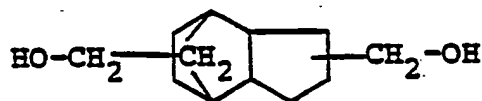


in der

R_1 für H, CH_3 oder C_2H_5 steht,

15 umsetzt und die dabei entstehenden Verbindungen der allgemeinen Formel I in an sich bekannter Weise in die (Meth)acrylsäureester überführt.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen dienen die in 3,8- bzw. 3,9- oder 4,8-Stellung Hydroxymethylgruppen enthaltenden Tricyclo-
 20 $[5.2.1.0^{2.6}]$ decane der allgemeinen Formel



die in an sich bekannter Weise durch Oxosynthese aus Kohlenmonoxid und Dicyclopentadien in Gegenwart von Kobalt-Katalysatoren und anschließendes Hydrieren der gebildeten Tricyclodecan-dialdehyde erhältlich sind, wobei
5 ein Gemisch der Isomeren entsteht. Dieses Gemisch wird als TCD-DM bezeichnet.

Diese Ausgangsmaterialien werden mit $n+m = 1 - 10$ Mol eines niederen Alkylenoxids, wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid bei Temperaturen von $70 - 150^{\circ}\text{C}$,
10 vorzugsweise bei $100 - 120^{\circ}\text{C}$, in Gegenwart von basischen Katalysatoren zu Verbindungen der Formel I umgesetzt, wobei das Alkylenoxid zweckmäßigerweise nach Maßgabe seines Verbrauches zudosiert wird.

Als basische Katalysatoren werden vorzugsweise Alkali- oder Erdalkali-Alkoholate verwendet, welche auch in situ
15 hergestellt werden können.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäureester aus den tricyclischen Diolen der Formel I können prinzipiell alle zur Esterbildung brauchbaren Reaktionen herangezogen werden. Im einfachsten Falle
20 wird das tricyclische Diol mit (Meth)acrylsäure, insbesondere unter Zugabe von Katalysatoren verestert, wobei man das gebildete Wasser unter Verwendung von Lösungsmitteln azeotropisch aus dem Reaktionsgemisch entfernen kann. Anstelle der (Meth)acrylsäure können na-
25 türlich auch deren Anhydride oder Säurehalogenide einge-

setzt werden. Auch eine Umesterung mit beispielsweise den Methylestern oder Ethylestern der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist möglich. Hierbei werden Umesterungskatalysatoren, wie Ester der Titansäure oder Dibutylzinnoxid verwendet. Prinzipiell kann man natürlich die tricyclischen Diole auch mit einer leicht flüchtigen Säure z.B. Essigsäure, verestern und anschließend eine Umesterung mit dem (Meth)-acrylsäureester eines leicht flüchtigen Alkohols, wie z.B. Acrylsäuremethylester oder Methacrylsäuremethylester durchführen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäureester sollten Polymerisationsinhibitoren zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation anwesend sein. Geeignete Inhibitoren sind als Stabilisatoren, für Monomere bekannte Substanzen, wie etwa Hydrochinon, dialkylierte Phenole, Chinone, aromatische Nitroverbindungen, Phenothiazin oder Methylenblau. In manchen Fällen ist es ausreichend, wenn man für eine reichliche Zufuhr von als Polymerisationsinhibitor wirkendem Sauerstoff Sorge trägt.

Die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäureester sind Monomere, die mittels bekannter Initiatoren in hochmolekulare, unlösliche Verbindungen überführt werden können. Sie sind z.B. infolge ihrer relativ niedrigen Viskosität hervorragend geeignet zur Herstellung hochgefüllter Zahnreparaturmaterialien. Ferner eignen sie sich zur Herstellung von bei Sauerstoffausschluß erhärtenden Gemischen, die als Kleb- oder Dichtungsmittel Verwendung finden.

Beispiele

Vorschrift zur Herstellung der oxyalkylierten Bis-hydroxy-methyl-tricyclo- $\left[5.2.0.1^{2.6}\right]$ decane (TCD-DM)

Produkt A: TCD-DM + 2 Mol Ethylenoxid

- 5 In einem heizbaren Rührautoklaven, der mit einer Vorrichtung zur Azeotrop-Entwässerung versehen ist, werden 4830 g Bishydroxymethyl-tricyclo- $\left[5.2.0.1^{2.6}\right]$ -decan (TCD-DM; Gemische der 3,8-, 3,9- und 4,8-Isomeren) und 600 g Toluol vorgelegt und die Luft gegen Stickstoff
- 10 ausgetauscht. Man gibt bei 80°C 70 g 50%ige wäßrige Kaliumhydroxidlösung zu und entfernt bei 100 - 115°C 46 g Wasser aus dem Reaktionsgemisch durch azeotrope Destillation. Anschließend werden bei 100 - 115°C und 0,4 - 0,6 bar 2170 g Ethylenoxid langsam zudosiert und
- 15 das Gemisch 3 Std. bei 100 - 105°C nachgerührt. Das alkalische Reaktionsprodukt wird mit 700 g Wasser und 245 g einer 12,5 %igen wäßrigen Schwefelsäure neutralisiert. Anschließend wird nach Zugabe eines Filterhilfsmittels und eines Antioxydans, wie 0,05 % 2,6-Bis-t-butyl-p-Kresol das Wasser im Vakuum bei 70 - 90°C abdestilliert und die abgeschiedenen Salze zusammen mit dem Filterhilfsmittel abfiltriert. Das so erhaltene
- 20 neutrale Produkt hat eine Hydroxylzahl von 383 und eine Viskosität von $\eta_{25^\circ\text{C}} = 3550 \text{ m Pas.}$
- 25 Analog werden folgende Hydroxyalkylierungsprodukte des Bishydroxymethyl-tricyclo- $\left[5.2.0.1^{2.6}\right]$ decans (TCD-DM) hergestellt:

Produkt B: TCD-DM + 4 Mol Ethylenoxid,
Einsatz 3688 g TCD-DM + 3312 g Ethylenoxid; OH-Zahl
289; $\eta_{25^{\circ}\text{C}} = 980 \text{ mPas.}$

5 Produkt C: TCD-DM + 8 Mol Ethylenoxid
Einsatz 2504 g TCD-DM + 4496 g Ethylenoxid; OH-Zahl 187;
 $\eta_{25^{\circ}\text{C}} = 480 \text{ mPas.}$

Produkt D: TCD-DM + 2 Mol Propylenoxid;
Einsatz 4398 g TCD-DM + 2602 g Propylenoxid; OH-Zahl 341;
 $\eta_{25^{\circ}\text{C}} = 5080 \text{ mPas.}$

10 Produkt E: TCD-DM + 4 Mol Propylenoxid;
Einsatz 3206 g TCD-DM + 3794 g Propylenoxid; OH-Zahl
255; Viskosität $\eta_{25^{\circ}\text{C}} = 1330 \text{ mPas.}$

Beispiel 1

1460 g Produkt A, 15 g Methylenblau, 50 g p-Toluolsulfo-
säure, 1150 g destillierte Methacrylsäure und 2000 ml
Toluol werden unter Einblasen von Luft zum Sieden er-
hitzt. Das sich bildende Wasser wird durch azeotrope
Destillation ausgekreist. Nach 8 Stunden ist die Wasser-
abspaltung beendet. Man rührt nach dem Abkühlen 1 Std.
mit 40 g Bleicherde um das Methylenblau zu adsorbieren
und saugt die blaugefärbte Bleicherde ab. Das Filtrat
wird mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung bis zum
pH-Wert von 8 neutralisiert und über ein Filterhilfs-
mittel wie Zellstoffmehl filtriert. Die obere Phase
wird abgetrennt, mit Natriumchloridlösung gewaschen
und nach Zusatz eines Polymerisationsinhibitors im Va-
kuum eingeeengt, bis kein Toluol mehr vorhanden ist.

Ausbeute 1817 g; Verseifungszahl 268 (Th. 262); OH-Zahl
5,6; Viskosität $\eta_{25^{\circ}\text{C}} = 104 \text{ m Pas}$; Brechzahl $n_D^{20} =$
1,4925.

Beispiel 2

20 Methacrylsäureester vom Produkt B.

1940 g Produkt B, 15 g Methylenblau, 50 g p-Toluolsulfo-
säure, 1150 g Methacrylsäure und 2000 ml Toluol werden
analog zu Beispiel 1 verestert und aufgearbeitet.

25 Ausbeute 2364 g; Verseifungszahl 224 (th. 216); OH-Zahl
2,3, Viskosität $\eta_{25^{\circ}\text{C}} = 118 \text{ mPas bei } 13 \text{ dyn/cm}^2$;
Brechzahl $n_D^{20} = 1,4880$.

Beispiel 3

Methacrylsäureester von Produkt C.

5 Analog zu Beispiel 1 werden aus 3000 g Produkt C erhalten: 2950 g Methacrylsäureester mit folgenden Kennzahlen: Verseifungszahl 154 (th. 153); OH-Zahl 5,1; Viskosität $\eta_{25^{\circ}\text{C}} = 157 \text{ mPas}$; $n_{\text{D}}^{21} = 1,4825$.

Beispiel 4

Methacrylsäureester von Produkt D.

10 Aus 3280 g Produkt D werden 4051 g des Methacrylesters erhalten; Verseifungszahl 254; Viskosität $\eta_{25^{\circ}\text{C}} = 116 \text{ mPas}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4840$.

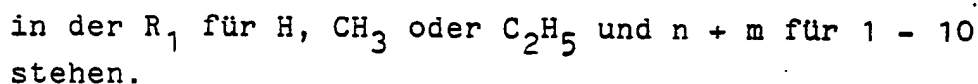
Beispiel 5

Methacrylsäureester von Produkt E.

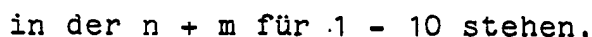
15 Aus 2600 g Produkt E erhält man 2918 g des entsprechenden Methacrylsäureesters; Verseifungszahl 197 (th. 196); OH-Zahl 9,4; Viskosität $\eta_{25^{\circ}\text{C}} = 143 \text{ mPas}$; Brechzahl $n_{\text{D}}^{21} = 1,4800$.

Analog den Beispielen 1-5 können auch die entsprechenden Acrylsäureester hergestellt werden.

1. (Meth)acrylsäureester von Ethergruppen enthaltenden tricyclischen Decandiolen der allgemeinen Formel



2. (Meth)acrylsäureester von Ethergruppen enthaltenden tricyclischen Decandiolen der allgemeinen Formel



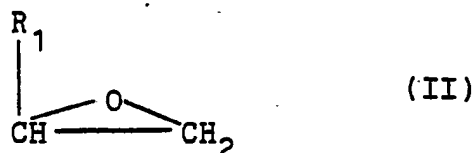
3. (Meth)acrylsäureester von Ethergruppen enthaltenden tricyclischen Decandiolen der allgemeinen Formel



4. (Meth)acrylsäureester von Ethergruppen enthaltenden tricyclischen Decandiolen der allgemeinen Formel (I) in Anspruch 1, die gemäß den Beispielen hergestellt wurden.

5. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern von Ethergruppen enthaltenden tricyclischen Decandiolen der allgemeinen Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man 3,8-, 3,9- oder 4,8-Di-(hydroxymethyl)-tricyclo-

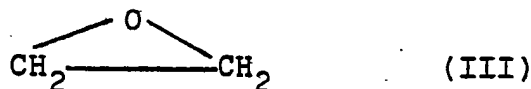
5.2.1.0.2.67-decane oder deren Gemische zunächst mit 1-10 Mol eines Alkylenoxids der allgemeinen Formel



in der

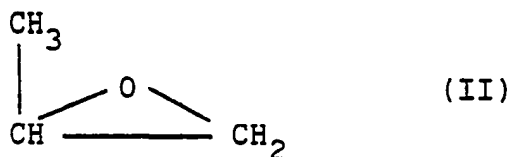
R^1 für H, CH_3 oder C_2H_5 steht umgesetzt und die dabei entstehenden Verbindungen der allgemeinen Formel I in an sich bekannter Weise in die (Meth)-acrylsäureester überführt.

6. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern von Ethergruppen enthaltenden tricyclischen Decandiolen der allgemeinen Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man 3,8-, 3,9- oder 4,8-Di-(hydroxymethyl)-tricyclo5.2.1.0.2.67-decane oder deren Gemische zunächst mit 1-10 Mol Ethylenoxid der allgemeinen Formel



umsetzt und die dabei entstehenden Verbindungen der allgemeinen Formel I in an sich bekannter Weise in die (Meth)-acrylsäureester überführt.

7. Verfahren zur Herstellung von (Meth)-acrylsäureestern von Ethergruppen enthaltenden tricyclischen Decandiolen der allgemeinen Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man 3,8-, 3,9- oder 4,8-Di-(hydroxymethyl)-tricyclo5.2.1.0.2.67-decane oder deren Gemische zunächst mit 1-10 Mol Propylenoxid der Formel



umsetzt und die dabei entstehenden Verbindungen der allgemeinen Formel I in an sich bekannter Weise in die (Meth)-acrylsäureester überführt.

8. Verwendung der (Meth)acrylsäureester nach Anspruch 1 zur Herstellung von Zahnreparaturmaterialien.
9. Verwendung der (Meth)-acrylsäureester nach Anspruch 1 zur Herstellung von bei Sauerstoffausschluß erhärtenden Gemischen.
10. Verwendung von (Meth)acrylsäureestern nach Anspruch 1 zur Herstellung von Kleb- oder Dichtungsmitteln..